

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **79101627.2**

⑤① Int. Cl.³: **C 07 C 131/00**

②② Anmeldetag: **28.05.79**

③① Priorität: **10.06.78 DE 2825565**

⑦① Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.01.80**
Patentblatt 80/1

⑦② Erfinder: **Schröder, Horst, Dr., 9022 Birch, Prairie Village Kansas 66207 (US)**
Erfinder: **Gollasch, Karl, Dr., Drosselweg 37, D-5060 Berg.Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Beck, Uwe, Dr., Wolfskaul 10, D-5000 Köln 80 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT NL**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Alkylnitrit in Gegenwart einer Base, indem man in eine Mischung aus einem Alkohol, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Base und Benzylcyanid ein Alkylnitrit eindosiert, nach beendeter Reaktion die Lösung des 2-Oximinophenylacetonitril-Basensalzes ansäuert und danach das 2-Oximinophenylacetonitril isoliert.

EP 0 006 152 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Ad/bc

Verfahren zur Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril

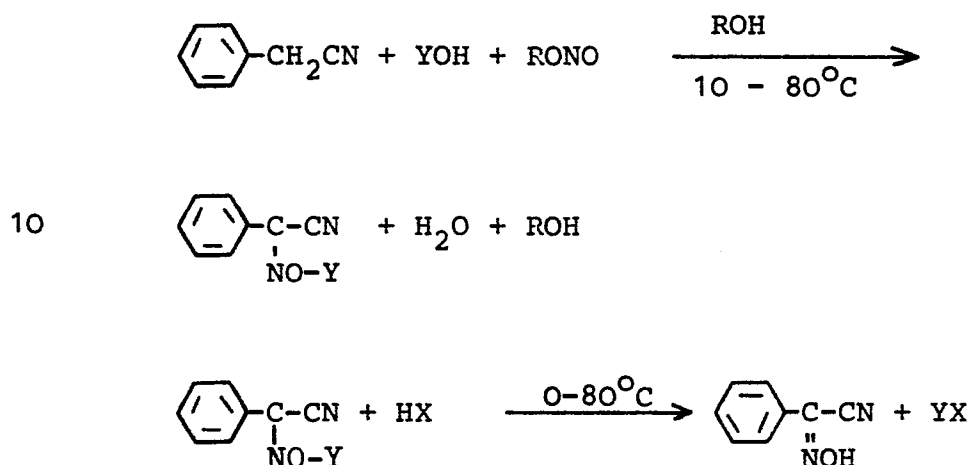
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril, das als Zwischenprodukt für die Synthese von pestiziden Wirkstoffen verwendet werden kann.

- 5 Die Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril ist bekannt. Eine umfassende Übersicht über die Herstellungsverfahren ist in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. X/4 (1968), 4. Auflage erschienen. Danach läßt sich 2-Oximinophenylacetonitril beispielsweise auch durch Umsetzung von Benzylcyanid, Alkylnitrit und Natrium-
10 alkoholat in wasserfreiem Alkohol herstellen (s. auch T.E. Stevenson, J.org.Chem. 28, 2436 (1963) und J.T. Thurston, J.org.Chem. 2, 192 (1938)).

Es wurde nun gefunden, daß man 2-Oximinophenylacetonitril

durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Alkylnitrit in Gegenwart einer Base erhält, wenn man in eine Mischung aus einem Alkohol, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Base und Benzylcyanid ein Alkylnitrit eindosiert, nach beendeter Reaktion die Lösung des 2-Oximinophenylacetonitril-Basensalzes ansäuert und danach das 2-Oximinophenylacetonitril isoliert.

Der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



Dabei bedeuten Y-OH eine starke anorganische Base, HX eine Mineralsäure und R einen Alkylrest.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß gemäß der erfindungsgemäßen Umsetzung anstelle von teurem, schwer zu handhabendem Alkalialkoholat mit sehr gutem Erfolg auch konzentrierte, wäßrige Lösungen von anorganischen Basen und wasserhaltiger Alkohol als Lösungsmittel eingesetzt werden können.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene Alkylnitrite Verwendung finden. Bevorzugt werden die niederen Homologen CH_3ONO bis $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ wegen ihrer höheren Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt.

- 5 Das Molverhältnis von Benzylcyanid zum Alkylnitril kann 1:1 bis 1:1,2, bevorzugt 1:1,05 bis 1:1,15, betragen.

- Der Alkylrest des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols ist ohne Bedeutung für die Reaktion. Der Alkylrest sollte
10 aber mit dem des Alkylnitrites übereinstimmen, um eine spätere Aufarbeitung von Lösungen zu erleichtern.

Als Basen kommen alle starken, anorganischen Basen in Frage. Vorzugsweise werden wäßrige Lösungen von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingesetzt.

- 15 Wird die Umsetzung mit Alkalilauge ausgeführt, kann das Molverhältnis von Benzylcyanid zum Alkalihydroxid 1:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1:1,1 bis 1:1,3, betragen.

- Die Oximierungs-Reaktion läuft exotherm ab. Die Reaktion
20 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei 10 bis 80°C, vorzugsweise zwischen 20 bis 40°C, durchgeführt werden.

Die Hauptreaktion ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Sie ist abhängig von der Art des eingesetzten Alkylnitrites und von der Reaktionsführung.

Zur Neutralisation des alkalischen Reaktionsgemisches kann jede starke Säure Verwendung finden. Vorzugsweise können technische Salzsäure und Schwefelsäure eingesetzt werden. Die Neutralisation kann bei Temperaturen von 0 bis 80°C, 5 vorzugsweise zwischen 40 bis 60°C, durchgeführt werden.

Nach Abkühlen, nach Verdünnen mit kaltem Wasser oder nach Abdestillation des Alkohols kristallisiert das Oximinophenylacetonitril aus und kann durch Filtration isoliert werden.

10 Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril ohne Isolierung von Zwischenprodukten.

Die Reaktionsführung kann mit gutem Erfolg kontinuierlich und diskontinuierlich gestaltet werden. Besonders bevor- 15 zugt ist eine kontinuierliche Reaktionsführung, dergemäß die beispielsweise aus Methanol, Natronlauge und Benzylcyanid bestehende Reaktionslösung im Kreis gepumpt wird und dabei einen Injektor betreibt, der beispielsweise Methylnitrit ansaugt.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man 2-Oximinophenylacetonitril in großer Reinheit und guter Ausbeute. 2-Oximinophenylacetonitril eignet sich zur Herstellung wertvoller Phosphor-, Phosphon- bzw. Thionophosphor-, -phosphonsäureester, die mit Erfolg im Pflanzenschutz 25 zur Bekämpfung schädlicher saugender und beißender Insekten, Dipteren und Milben (Acarina) sowie auf dem Veterinär- und Hygienesektor, ferner im Vorratsschutz gegen eine

- 5 -

Vielzahl von tierischen Schädlingen (Endo- und Ektoparasiten) eingesetzt werden können (s. z.B. DE-PS 1 238 902).

Beispiel 1

In eine Lösung aus 980 g Methanol, 480 g Natronlauge, 50 %ig und 468 g Benzylcyanid werden bei 35 bis 45°C innerhalb 2 bis 4 Stunden 290 g Methylnitrit eingeleitet. Eine halbe Stunde bei 35 bis 45°C nachrühren und mit 7 l Eiswasser verdünnen. Der Ansatz wird mit Salzsäure auf pH 2 bis 3 gestellt. Das gebildete Oximinophenylacetonitril wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

10 Ausbeute: 545 g Oximinophenylacetonitril 100 % $\hat{=}$ 93,3 % der Theorie.

Beispiel 2

In eine Mischung aus 70 g Isopropanol, 130 g Natronlauge 40 %ig und 114 g Benzylcyanid werden bei 25 bis 35°C innerhalb von 8 bis 10 Stunden 105 g Isopropylnitrit gegeben.

Der Ansatz wird mit Salzsäure auf pH 2 bis 3 gestellt.

Überschüssiges Isopropylnitrit und Isopropanol werden im Vakuum abdestilliert.

20 Das gebildete Oximinophenylacetonitril wird bei 20°C abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 122 g Oximinophenylacetonitril 100 % $\hat{=}$ 86 % der Theorie.

Beispiel 3

In eine Lösung aus 475 g Methanol, 215 g Wasser, 126 g Natriumhydroxid und 279 g Benzylcyanid werden bei 30 bis 40°C innerhalb von 4 bis 5 Stunden 167 g Methylnitrit eingeleitet. Eine halbe Stunde bei 35°C nachrühren. Salzsäure bis pH 2 bis 3 zufügen und die Temperatur auf 55 bis 60°C steigen lassen.

Der Ansatz wird innerhalb 1/2 Stunde auf 4 l Eiswasser ausgetragen. Das gebildete Oximinophenylacetonitril wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 317 g Oximinophenylacetonitril 100 % $\hat{=}$ 91 % der Theorie.

Beispiel 4

200 kg/h Methanol, 80 kg/h Natronlauge 50 %, 60 kg/h Wasser und 94 kg/h Benzylcyanid werden bei 30 bis 40°C miteinander umgesetzt. Die Reaktionslösung wird im Kreis gepumpt und betreibt dabei einen Injektor, der 54 kg/h Methylnitrit ansaugt.

Entsprechend dem Zulauf der Einsatzprodukte wird ein Teil des Reaktionsgemisches abgenommen.

Die Reaktion wird drucklos durchgeführt.

Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure wird das gebildete Oximinophenylacetonitril abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

0006152

- 8 -

Ausbeute: 103 bis 108 kg/h Oximinophenylacetonitril
≅ 88 bis 92 % der Theorie.

Le A 18 545

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von 2-Oximinophenylacetonitril durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Alkyl-
nitrit in Gegenwart einer Base, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man in eine Mischung aus einem Alkohol, einer wäß-
rigen Lösung einer anorganischen Base und Benzylcyanid
ein Alkylnitrit eindosiert, nach beendeter Reaktion die
Lösung des 2-Oximonophenylacetonitril-Basensalzes an-
säuert und danach das 2-Oximonophenylacetonitril iso-
10 liert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß auf 1 Mol Benzylcyanid 1 bis 1,2 Mol Alkylnitrit
in das Reaktionsgemisch eindosiert werden.
- 15 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß als starke anorganische Basen wäßrige Lösungen
von Kalium- oder Natriumhydroxid im Molverhältnis
zum Benzylcyanid von 1:1 bis 1,5:1 verwendet werden.
- 20 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß C₁-C₅-Alkylnitrite verwendet wer-
den.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das alkalische Reaktionsgemisch
25 nach beendeter Umsetzung mit Salz- oder Schwefelsäure
bei Temperaturen oberhalb 40°C angesäuert wird und
das gebildete 2-Oximinophenyl-

acetonitril abgetrennt wird.

- 5 6) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aus einem Alkohol, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Base und Benzylcyanid bestehende Reaktionsgemisch im Kreis gepumpt wird und dabei einen Injektor betreibt, der das Alkylnitrit ansaugt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur 10 bis 80°C beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0006152
Nummer der Anmeldung

EP 79 101 627.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D, A	HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage, Band X, Teil 4, 1968, GEORG THIEME VERLAG, Stuttgart * Seiten 31, 32 *		C 07 C 131/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 131/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	24-08-1979	STOOS	